ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 26 DÉCEMBRE 1928

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE HAMY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie qu'à l'occasion des Fêtes du Nouvel-An la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 2 janvier 1929 au lieu du lundi 31 décembre 1928.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à MM. **Hayashi**, doyen de la Faculté de Médecine de Tokio; **K.** et **J. Sato**, professeurs à l'Université de Ciba; **Kubo**, professeur à l'Université de Keijo, qui assistent à la séance.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certains invariants.* Note (¹) de M. **Paul Appell.**

Soit une différentielle

$$f(a, b, c, \ldots, m, n, p, \ldots, x)\,dx$$

où le multiplicateur de dx contient des coefficients a, b, c, ... et des exposants m, n, p, ...

Nous envisageons ici des substitutions $x = \varphi(x')$ qui conservent à la différentielle la même forme, soit

$$f(a', b', c', \ldots, m', n', p', \ldots, x')\,dx'.$$

Nous appellerons invariant pour la substitution considérée, une fonction

$$\psi(a, b, c, \ldots, m, n, p, \ldots),$$

telle que

$$\psi(a', b', c', \ldots, m', n', p', \ldots) = \delta\psi(a, b, c, \ldots, m, n, p, \ldots),$$

où $\delta \neq 0$. Si $\delta = 1$, l'invariant est absolu.

(¹) Séance du 10 décembre 1928.

Cette Note, qui se rattache aux travaux d'Halphen, sera développée dans un autre Recueil, avec des exemples et l'extension à des expressions non différentielles, ainsi qu'à des fonctions de plusieurs variables.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Autoxydation et action antioxygène Propriétés catalytiques du silicium, du bore et de leurs dérivés* [1]. Note de MM. **Charles Moureu**, **Charles Dufraisse** et **Pierre Laplagne**.

Silicium et dérivés. — Nous avons étudié 10 substances, employées à la dose de 1 pour 100.

A. *Le silicium cristallisé* (produit commercial) a (faiblement) ralenti l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque (après une période d'inactivité), du sulfite disodique en solution alcaline, et accéléré (faiblement) celle de l'aldéhyde propylique, du sulfite disodique en solution légèrement acide.

Pour la *silice* SiO^2, nos premiers essais furent effectués avec un échantillon (provenant de la collection du laboratoire) qui contenait des traces d'halogène. Ce produit accéléra l'oxydation du styrolène (coeff. 3), de l'aldéhyde propylique (faiblement), ralentit celle du furfurol (fortement), de l'essence de térébenthine, du sulfite disodique (alcalin), et fut trouvé sans action sur l'acroléine, l'aldéhyde benzoïque, le sulfite disodique (acide).

D'autres essais furent exécutés avec de la silice bien exempte d'halogène, provenant d'une solution colloïdale (silicate sodique + HCl ; lavages prolongés par dialyse). Voici les résultats :

1° *Silice desséchée à froid* (vide sulfurique); antioxygène vis-à-vis du styrolène et du sulfite disodique (alcalin), sans action appréciable sur l'oxydation de l'essence de térébenthine, de l'aldéhyde benzoïque, du sulfite disodique (acide);

2° *Silice desséchée à* 100°-110° : antioxygène vis-à-vis du styrolène, du sulfite disodique (alcalin), prooxygène (faible) vis-à-vis du furfurol et de l'aldéhyde benzoïque, sans action sur le sulfite disodique (acide);

3° *Silice calcinée au rouge :* antioxygène du styrolène, des solutions alcaline ou légèrement acide de sulfite disodique, prooxygène du furfurol, de l'aldéhyde benzoïque (faiblement).

B. Le *tétrachlorure* $SiCl^4$, le *tétrabromure* $SiBr^4$ et le *tétraiodure* SiI^4 sont antioxygènes vis-à-vis du furfurol, de l'aldéhyde benzoïque, du sulfite (alcalin), tandis qu'ils se montrent prooxygènes vis-à-vis du styrolène, (coeff. 7,40 et 20) et de l'essence de térébenthine (coeff. 11,20 et 10). Le tétrachlorure et le tétrabromure accélèrent faiblement l'oxydation du sulfite disodique (acide), alors que le tétraiodure la ralentit faiblement. Vis-à-vis de l'acroléine, le tétraiodure a d'abord (pendant

---

[1] Séance du 10 décembre 1928.

quelques heures) empêché l'oxydation de l'acroléine et est devenu ensuite fortement prooxygène. Le tétrachlorure se comporte comme antioxygène vis-à-vis de l'aldéhyde propylique.

Le *silicichloroforme* Cl^3SiH et le *benzyltrichlorure de silicium* $Cl^3SiCH^2 - C^6H^5$ sont antioxygènes vis-à-vis du furfurol, de l'aldéhyde benzoïque, du sulfite disodique (acide), tandis qu'ils accélèrent (fortement) l'oxydation de l'essence de térébenthine (coefficient 6) et (faiblement) celle du styrolène. Le silicichloroforme est antioxygène vis-à-vis de l'aldéhyde propylique.

C. Le *silicium-tétréthyle* $Si(C^2H^5)^4$ et le *silicium-tétréthoxyle* (*orthosilicate d'éthyle*) $Si(OC^2H^5)^4$ ralentissent l'oxydation du styrolène, du sulfite disodique (acide). Le silicium-tétréthoxyle ralentit l'oxydation de l'essence de térébenthine, du sulfite disodique (alcalin). Le silicium-tétréthyle accélère la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque et triple celle de l'essence de térébenthine.

Le *silicium-tétraphényle* $Si(C^6H^5)^4$ accélère l'oxydation de l'aldéhyde propylique, de l'acroléine, de l'essence de térébenthine, du sulfite disodique (alcalin ou acide). Opposé au furfurol, il en a pendant quelques jours empêché l'oxydation, laquelle a ensuite eu lieu à l'allure de celle du témoin (sans catalyseur).

On voit, en somme, que les corps siliciés les plus divers possèdent des propriétés catalytiques vis-à-vis des phénomènes d'autoxydation. Chose remarquable, celles de la silice (réserves faites sur la pureté; on sait quelle est la difficulté d'obtention d'une matière colloïdale à l'état pur) ne semblent point négligeables.

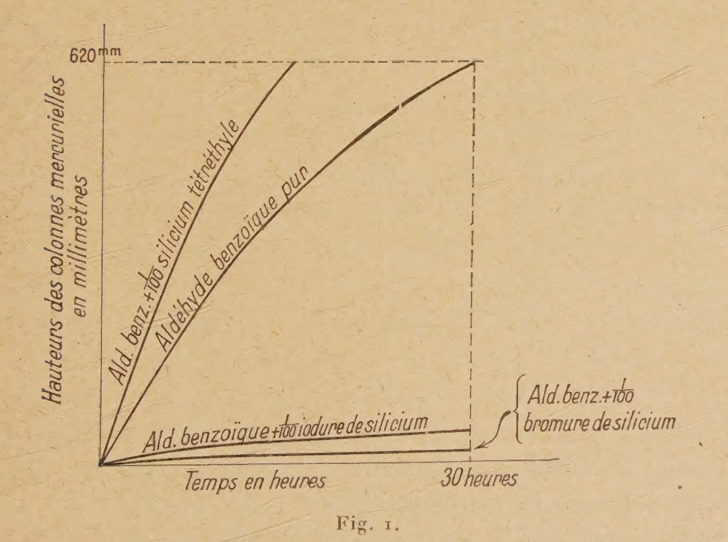


Fig. 1.

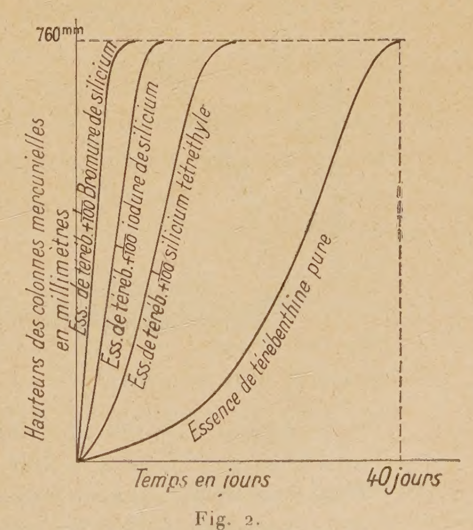


Fig. 2.

Observons, en outre, que l'étroite parenté des deux catalyses inverses ressort nettement de ces résultats (*fig.* 1 et 2).

Bore et dérivés. — L'étude a porté sur six substances, employées à la dose de 1 pour 100.

A. Le *bore* (amorphe) a ralenti l'oxydation de la solution alcaline de sulfite disodique. Il a accéléré celle de l'aldéhyde propylique (coeff. 2), du styrolène (coeff. 3), de l'essence de térébenthine (coeff. 4). Avec le furfurol, il y a action prooxygène au début et ensuite action antioxygène.

Les actions catalytiques de *l'acide borique*, du *borate de sodium* et du *borate d'éthyle* ont été trouvées généralement faibles ou nulles. Mentionnons l'action prooxygène du borate sodique vis-à-vis du styrolène (coeff. 4), et une notable action antioxygène du borate d'éthyle vis-à-vis du styrolène, du sulfite disodique (alcalin ou acide), de l'acroléine, du furfurol.

B. Le *chlorure* BCl^3 et le *bromure* BBr^3 ont donné des actions intenses. Ils accélèrent l'oxydation du styrolène (coeff. 9 pour le bromure). Le bromure a accéléré celle de l'essence de térébenthine (coeff. 10); il s'est montré, après une courte période d'inactivité, assez bon antioxygène vis-à-vis de l'aldéhyde propylique; opposé à l'acroléine, il en empêche d'abord complètement l'oxydation, puis celle-ci prend une allure accélérée; il ralentit l'oxydation de la solution alcaline de sulfite disodique et n'agit pas sensiblement sur la solution légèrement acide.

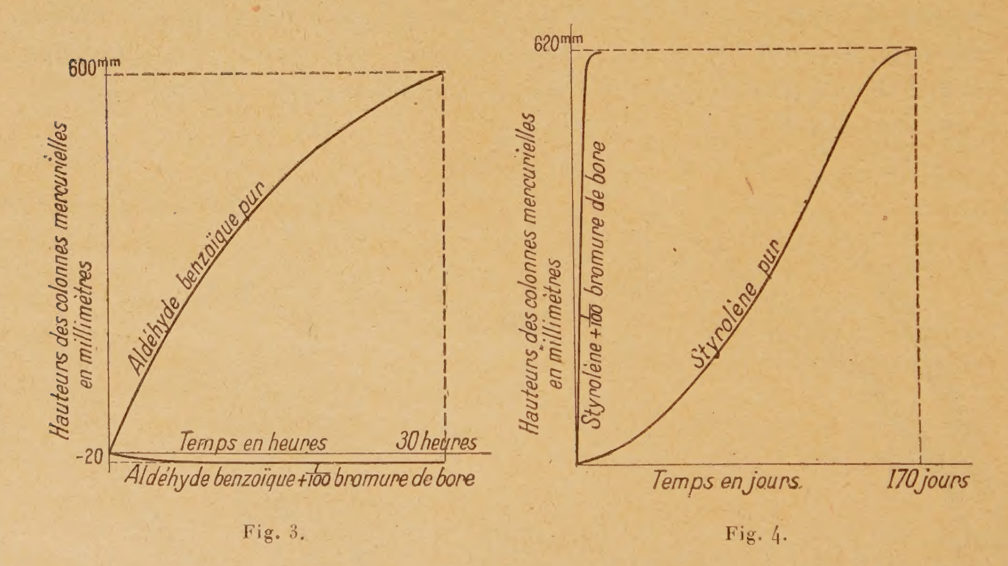


Fig. 3. Fig. 4.

Le chlorure et le bromure sont antioxygènes vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque. Il est à remarquer que leur simple contact avec l'aldéhyde détermine une réaction violente (sifflement) [1]; nous nous sommes assurés, tout au moins dans le cas du bromure, que c'était bien l'aldéhyde benzoïque qui restait en fin d'expérience (23 jours de

[1] La réaction du bromure de bore sur le furfurol a été tellement violente que le produit s'est rapidement et complètement résinifié.

durée) : le point d'ébullition n'avait pas varié, et la plus grande partie (87 pour 100, soit beaucoup plus qu'il n'en fallait pour absorber tout l'oxygène) a été retrouvée inaltérée.

Comme on le voit, le cas des corps borés constitue un nouvel exemple du fait que les substances les plus variées peuvent être des catalyseurs d'autoxydation, d'une part, et de la parenté des deux catalyses inverses, d'autre part (*fig.* 3 et 4).

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur un dispositif permettant le sondage acoustique dans les régions polaires.* Note (¹) de M. **J.-B. Charcot.**

L'étude du fond des mers au-dessous de la banquise avec des appareils à sonder au fil est des plus difficiles; le navire doit stopper et s'immobiliser; par les grandes profondeurs, l'opération est longue et délicate; elle ne peut être entreprise que dans de rares circonstances favorables; même alors, si un mouvement des glaces oblige à manœuvrer, le fil perd sa verticalité; il risque toujours d'être coupé par le contact du plus petit glaçon.

Les courants permanents, mais d'une intensité variable et inconnue, viennent encore compliquer ce travail.

D'autre part, les bâtiments en fer, inutilisables dans les glaces, pouvaient seuls jusqu'à présent se servir des sondeurs acoustiques.

Pendant une croisière effectuée sur nos côtes en 1927 nous avons étudié avec M. Marti la possibilité d'utiliser sur un navire en bois, l'excellent instrument enregistreur dont il est l'inventeur. Une installation spéciale nous parut indispensable, sans modifier en quoi que ce soit les qualités polaires du navire, elle fut facilement réalisée et à peu de frais.

Le microphone est enfermé dans une sorte de chapeau à haute forme en bronze, à bords plats, ayant ouverture d'environ $0^m,20$. Ce chapeau est passé, la coiffe en haut, dans une ouverture de même diamètre pratiquée à peu de distance en abord de la quille, dans les bordés de fond et un des couples; les bords, ainsi que la plaque de résonance en laiton qui ferme le chapeau sont encastrés ne faisant aucune saillie à l'extérieur et fixés par tire-fonds et tirants dans les premiers bordés. Un manchon en plomb se continuant par un bouchon à vis maintenu fermé tant qu'il n'est pas besoin d'accéder au microphone recouvre la coiffe et garantit la sécurité.

(¹) Séance du 26 novembre 1928.

La connexion entre l'appareil enregistreur placé sur le pont dans la timonerie et le microphone passe par deux presse-étoupe au fond du chapeau et du manchon.

Nous avons pu expérimenter cette installation pendant notre dure campagne à la recherche du *Latham* 47. Les résultats furent excellents, tant en navigation ordinaire que dans des glaces même très serrées. Sans qu'il fût nécessaire de modifier l'allure du navire, un simple coup de fusil tiré à l'avant en dehors de la « moustache » nous révélait avec exactitude les fonds entre 36^{m} et 2000^{m}. Ce dispositif peut donc fournir de précieux et inattendus renseignements sur l'orographie des régions polaires. En navigation courante il nous a donné de parfaites indications pratiques; nous n'en citerons qu'un seul exemple : pendant la longue traversée entre l'Islande et l'Écosse, par très grosse mer et temps bouché ne permettant pas de faire un point observé, nous avons pu nous placer en relevant, à peu près à mi-chemin de notre route, les hauts fonds de 400 à 600^{m} du Banc Bill Bailey encadré de sondes de 2000^{m}.

Le *Pourquoi-Pas?* est je crois le premier navire en bois et le seul bateau polaire muni d'un appareil à sonder acoustique. Possédant cinq sondeurs de types différents il constitue un outil d'étude et de vérification de tout premier ordre.

Les résultats obtenus avec ce sondeur enregistreur font le plus grand honneur à son inventeur Marti et au Service hydrographique dont il dépend.

CORRESPONDANCE.

Mmes **Fernande Coupin, Mélanie Rosenblatt;**

MM. **Pierre Auger, Victor Auger, Louis Biette, Louis Boutan, Filippo Burzio, Pierre Cappe de Baillon, André Charrueau, Maurice Chiray, Robert Courrier, Paul Danguy, Jean-Louis Dantan, Georges Darmois, Louis Fage, René Fortrat, Henri Gaussen, Gino de Rossi, Maurice Gevrey, Georges Giraud, Alphonse Grange, Jean Granier, Freddy Haus, Carlos Ibañez de Ibero, Maurice Javillier, Pierre Jolibois, Louis Lapicque, Paul Lévy, Bernard Lyot, Szolem Mandelbrojt, Charles Mauguin, Jean Orcel, Paul Pascal, Ion Pavel, Albert Pérard, Maurice Rose, Édouard Schoull, Jean Thibaud, Albert Thuloup, Roger Werner, Gustave Worms, William Wright** adressent des remercîments pour les distinctions accordées à leurs travaux.

Mme **Yves Delage**;

MM. **Louis Bazy**, **Pierre Bricout**, **Édouard Doublet**, **Gaston Fayet**, **Léon Guillet**, **Jean Mascart**, **Paul Nottin**, **Paul Woog**, le **Conservatoire national des arts et métiers**, l'**Institut national agronomique**, l'**Institut d'Optique** adressent des remercîments pour les subventions qui leur ont été attribuées pour leurs recherches.

M. **G. Delépine** adresse un Rapport relatif à l'emploi qu'il a fait de la subvention qui lui a été accordée sur la *Fondation Loutreuil* en 1928.

M. **J. A. L. Waddell** fait hommage à l'Académie de ses *Memoirs and Addresses of two Decades*, publiés by Frank W. Skinner.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

L'industrie des pêches au Cameroun, par Théodore Monod. (Présenté par M. L. Mangin.)

GÉOMÉTRIE. — *Sur une classe de surfaces minima plongées dans un espace à cinq dimensions à courbure constante*. Note de M. **O. Borůvka**.

1. Dans un Mémoire récemment paru [1] j'ai étudié des surfaces minima, plongées dans un espace à quatre dimensions à courbure constante, qui jouissent de la propriété, que l'indicatrice de la courbure, en chaque point, est une circonférence. Les résultats, que j'ai obtenus à ce sujet, laissaient prévoir de ne pas admettre une généralisation immédiate pour des surfaces, jouissant des mêmes propriétés géométriques, mais plongées dans un espace à un nombre de dimensions supérieur à quatre et spécialement dans un espace à cinq dimensions. Dans un Mémoire qui paraîtra prochainement dans les publications de la Faculté des sciences de l'Université Masaryk, je me suis occupé de telles surfaces, plongées dans un espace à cinq dimensions et je me permets, dans cette Note, de résumer les résultats principaux, auxquels je suis arrivé à ce sujet.

2. *Les surfaces minima, plongées dans un espace à cinq dimensions à*

---

(1) *Sur une classe de surfaces minima plongées dans un espace à quatre dimensions à courbure constante* (*Bulletin international de l'Académie des Sciences de Bohême*, 1928). On trouve un résumé des résultats principaux de ce Mémoire dans une Note aux *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 334-336.

courbure constante c, dont l'indicatrice de la courbure, en chaque point, est une circonférence, existent, quelle que soit la valeur de la courbure de l'espace ambiant; elles dépendent, en général, de quatre fonctions arbitraires d'un argument.

3. *Dans le sens de l'espace euclidien* ($c = 0$) on a les résultats suivants :

Pour qu'une surface, plongée dans l'espace projectif à cinq dimensions, puisse être définie comme une surface minima de l'espace euclidien à cinq dimensions, dont l'indicatrice de la courbure, en chaque point, est une circonférence, il faut et il suffit qu'elle soit douée d'un réseau tel que la suite de transformées laplaciennes dans l'un et l'autre sens s'arrête après la première transformation, selon le cas de Laplace, sur une courbe située sur une quadrique non dégénérée d'un espace à quatre dimensions; les deux courbes en question peuvent être arbitraires, à la condition près qu'elles ne soient pas des droites toutes les deux et que leurs tangentes soient, elles aussi, sur la même quadrique. Cette quadrique est précisément la quadrique absolue de l'espace euclidien considéré et le réseau en question donne les deux familles de courbes minima sur la surface. Le calcul montre, en particulier, que dans l'espace euclidien à cinq dimensions, il n'existe pas de surfaces minima dont l'indicatrice de la courbure soit une circonférence *de rayon constant.*

4. *Dans le cas d'un espace non euclidien* ($c \neq 0$) le calcul montre qu'il existe deux espèces de surfaces considérées, les surfaces *générales* dépendant de quatre fonctions arbitraires d'un argument, les autres de trois fonctions seulement. *Pour qu'une surface, plongée dans l'espace projectif à cinq dimensions, puisse être définie comme une surface minima générale d'un espace non euclidien à cinq dimensions, dont l'indicatriee de la courbure, en chaque point, est une circonférence, il faut et il suffit qu'elle soit douée d'un réseau périodique à période six et autopolaire par rapport à une quadrique.* Cette quadrique détermine la métrique de l'espace et le réseau en question donne les deux familles de courbes minima sur la surface. On trouve ainsi une interprétation géométrique parfaite d'un problème de M. Guichard (¹) et de plus, on trouve la généralité de la solution de ce problème. *Parmi les surfaces en question il existe une surface et une seule qui jouit de la propriété que le rayon de l'indicatrice soit le même en chaque point de la surface.* C'est une surface algébrique et *elle est caractérisée, projectivement, par la propriété que le réseau en question est à invariant constant. Quant aux autres surfaces,*

(¹) *Sur une classe particulière d'équations de M. Moutard* (*Comptes rendus*, 156, 1913, p. 748-751); G. Tzitzéica, *Géométrie différentielle projective des réseaux*, Chap. XIV.

dépendant de trois fonctions arbitraires d'un argument, elles s'obtiennent des précédentes si, dans un sens, la deuxième transformée laplacienne du réseau formé par les deux familles de courbes minima se réduit à une courbe. Sur une telle surface, une famille de courbes minima est formée par des courbes planes, les plans de ces courbes étant des plans osculateurs de la courbe à laquelle se réduit la deuxième transformée laplacienne du réseau. *Parmi les surfaces en question il existe une famille de surfaces, jouissant de la propriété que le rayon de l'indicatrice soit le même en chaque point de la surface. Ces surfaces dépendent d'une fonction arbitraire d'une variable et elles sont caractérisées, projectivement, par la propriété que la famille de courbes planes du réseau en question soit formée par des coniques.* Il est digne de remarque, pour qu'une surface minima, plongée dans un espace non euclidien à cinq dimensions, dont l'indicatrice de la courbure est une circonférence, générale ou non, jouisse de la propriété d'avoir le même rayon de l'indicatrice en chaque point de la surface, il faut qu'il existe une relation entre le rayon de l'indicatrice et la courbure de l'espace ambiant. En particulier, *pour que le rayon de l'indicatrice soit réel, il faut et il suffit que l'espace ambiant soit à courbure positive.*

5. Quant à la méthode qui m'a permis d'obtenir ces résultats, c'est la méthode du repère mobile, sous la forme employée par M. E. Cartan.

ALGÈBRE. — *Sur la courbure des variétés non holonomes.* Note de M. **Z. Horák**.

En étudiant les variétés non holonomes, on a fait la constatation que la méthode habituelle pour arriver à la courbure n'est plus applicable pour une X_n^m à cause de l'impossibilité de construire un parallélogramme fermé infiniment petit ([1]). Dans la Note présente, je me propose de généraliser la méthode usuelle pour une X_n^m, en remplaçant le parallélogramme fermé par un cycle fermé infiniment petit, composé d'un parallélogramme quelconque situé dans X_n^m et du vecteur joignant son point final à son point initial, de sorte qu'on revienne au point de départ.

Considérons une X_n^m plongée dans une X_n avec une $(n-m)$ — direction

---

([1]) J.-A. Schouten, *On non holonomic connexions* (*Proceedings Kon. Akad. v. Wetenschappen Amsterdam*, 31, 1928, n° 3. Voir aussi G. Vranceanu, *Sur quelques tenseurs dans les variétés non holonomes* (*Comptes rendus*, 186, 1928, p. 995-996).

locale [1] et désignons par x^λ ($\lambda, \mu, \nu = 1, 2, \ldots, n$) les paramètres holonomes de X_n. Si l'on introduit les paramètres non holonomes x^k ($i, j, k = 1, 2, \ldots, n$) [2]

$$dx^k = A^k_\lambda \, dx^\lambda, \qquad dx^\lambda = A^\lambda_k \, dx^k,$$

et si l'on désigne

$$\underset{12}{\Delta} = \underset{2}{d}\underset{1}{d} - \underset{1}{d}\underset{2}{d},$$

on aura

$$(1) \qquad \underset{12}{\Delta} x^k = \Pi^k_{ij} \, \underset{1}{d} x^i \, \underset{2}{d} x^j + A^k_\lambda \, \underset{12}{\Delta} x^\lambda,$$

où

$$\Pi^k_{ij} = 2 A^k_\lambda \partial_{[i} A^k_{j]} \qquad \left(\partial_i = A^\lambda_i \frac{\partial}{\partial x^\lambda}\right),$$

le choix des paramètres x^k et de l'opération $\underset{12}{\Delta}$ étant complètement arbitraire.

Or, on peut choisir les dx^k de la manière [1] que les déplacements dans la X^m_n soient liés par les $n - m$ conditions

$$dx^r = 0 \qquad (r = m + 1, \ldots, n),$$

et que les autres m différentielles dx^a ($a, b, c, d, e, f = 1, 2, \ldots, m$) soient situées dans la X^m_n. Cela fait, nous allons supposer que les déplacements $\underset{1}{d}, \underset{2}{d}$, intervenant dans l'opération $\underset{12}{\Delta}$ soient placés dans la X^m_n, de sorte que

$$(2) \qquad \underset{1}{d} x^r = 0, \qquad \underset{2}{d} x^r = 0, \qquad \underset{12}{\Delta} x^r = 0.$$

Alors les deux déplacements $\underset{1}{d}, \underset{2}{d}$ engendrent un parallélogramme dans X^m_n dont le point final peut être confondu avec son point initial par le déplacement le long du vecteur

$$- \underset{12}{\Delta} x^\lambda = \underset{21}{\Delta} x^\lambda.$$

C'est précisément le vecteur qui complète le parallélogramme considéré en un cycle fermé duquel nous allons nous servir pour définir la courbure. Enfin, si nous écrivons

$$- A^k_\lambda \, \underset{12}{\Delta} x^\lambda = - \underset{12}{\Delta}^k = \underset{21}{\Delta}^k,$$

---

[1] J.-A. SCHOUTEN, *loc. cit.*

[2] Voir mon travail : *Ueber die Formeln für die allgemeine lineare Uebertragung*... (*Nieuw Archief v. Wisk.*, 15, 1927, p. 193-201)

les équations (1) deviennent en vertu de (2) :

(3) $$\underset{12}{\Delta} x^e = \mathrm{II}^e_{bd} \underset{1}{dx^b} \underset{2}{dx^d} - \underset{21}{\Delta^e}, \qquad \underset{21}{\Delta^r} = \mathrm{II}^r_{bd} \underset{1}{dx^b} \underset{2}{dx^d}.$$

Supposons maintenant, qu'on introduise dans X_n une connexion linéaire quelconque, définie par les coefficients $\Gamma^\nu_{\lambda\mu}$, $\Gamma'^\nu_{\lambda\mu}$. Si l'on désigne par Λ^k_{ij}, Λ'^k_{ij} les coefficients de cette connexion, exprimée au moyen des paramètres non holonomes x^k (1), c'est-à-dire si l'on pose

(4) $$\nabla_i v_k = \partial_i v^k + \Lambda^k_{ij} v^i\, dx^j, \qquad \nabla_i w_j = \partial_i w_j + \Lambda'^k_{ij} w_k\, dx^j,$$

la connexion non holonome, induite (2) dans la X^m_n par la connexion donnée, est définie par les coefficients Λ^c_{ab}, Λ'^c_{ab} (3).

Cela posé, nous nous proposons de calculer le changement $\underset{12}{\mathfrak{D}} v^c$ d'un vecteur v^c ($v^r = 0$) situé dans X^m_n, qu'il éprouve pendant une circulation autour de notre cycle fermé. Si le symbole $\underset{12}{D} v^c$ désigne le changement, éprouvé par le même vecteur pendant le déplacement le long du parallélogramme engendré par $\underset{1}{dx^b}$, $\underset{2}{dx^d}$, le changement total $\underset{12}{\mathfrak{D}} v^c$ s'obtient en ajoutant à $\underset{12}{D} v^c$ le changement que le vecteur v^c éprouve en revenant du point final du parallélogramme à son point initial le long du vecteur $\underset{21}{\Delta^k}$. Alors on a évidemment

$$\underset{12}{\mathfrak{D}} v^c = \underset{12}{D} v^c + \nabla_k v^c \underset{21}{\Delta^k},$$

d'où l'on tire par un calcul facile, en tenant compte de (3) et (4),

(5) $$\begin{cases} \underset{12}{\mathfrak{D}} v^c = R_{bda}^{\cdot\cdot\cdot c} v^a \underset{1}{dx^b} \underset{2}{dx^d}, \\ R_{bda}^{\cdot\cdot\cdot c} = 2\partial_{[d}\Lambda^c_{|a|b]} + 2\Lambda^c_{f[d}\Lambda^f_{|a|b]} + \Lambda^c_{ak}\mathrm{II}^k_{bd}. \end{cases}$$

Nous arrivons donc à définir l'affineur (5) comme la *quantité de courbure* de la X^m_n. Par le même raisonnement, appliqué à un vecteur covariant w_a, on parvient à l'équation

$$\underset{12}{\mathfrak{D}} w_a = - R'^{\cdot\cdot\cdot c}_{bda} w_c \underset{1}{dx^b} \underset{2}{dx^d},$$

où la quantité $R'^{\cdot\cdot\cdot c}_{bda}$ résulte de (5) en remplaçant les Λ^c_{ab} par Λ'^c_{ab}.

---

(1) Horak, *loc. cit.*

(2) La dérivée covariante d'un affineur dans X^m_n est égale à la X^m_n-composante de la dérivée covariante dans X_n; voir M. Schouten (*loc. cit.*).

(3) Voir mon travail tchèque : *Sur une généralisation de la notion de variété* (*Publications de la Faculté des sciences de l'Université Masaryk*, Brno, nº 86, 1927, p. 2).

Si X_n devient une A_n, (5) se réduit à l'affineur défini comme courbure de la A_n^m par M. Schouten ([1]) et pour une variété holonome les $R_{bda}^{\cdot\cdot\cdot c}$, $R'^{\cdot\cdot\cdot c}_{bda}$ prennent la forme donnée par l'auteur ([2]).

GÉODÉSIE. — *Sur quelques déterminations de la déviation de la verticale au moyen de l'astrolabe à prisme.* Note ([3]) de M. L. **Pirot**, présentée par M. P. Helbronner.

Dans une Note précédente ([4]), nous avons publié la valeur de la déviation du fil à plomb à Basse-Terre (Guadeloupe), déduite de nos observations à l'astrolabe à prisme au cours de la croisière du *Lamotte-Picquet*. Nous donnons ci-dessous les résultats de quelques autres déterminations de déviation de la verticale, en des points où les coordonnées géodésiques présentaient de suffisantes garanties d'exactitude.

1. *Fort-de-France* (Martinique). — La déviation de la verticale résultant du rapprochement de la position donnée pour le mât de signaux du Fort Saint-Louis par le plan n° 3782 du Service hydrographique de la Marine avec celle déterminée par deux séances d'observations à l'astrolabe, est de 10″,6 au N 32 W.

L'examen de la carte montre que le système orographique de l'île au Nord et aux environs de Fort-de-France est extrêmement tourmenté. Le centre de gravité de la masse agissant sur le fil à plomb semble être un peu au sud des Pitons du Carbet, au N 25 W et à 9^{km} environ du Fort Saint-Louis. Assimilant grossièrement cette masse à un parallélépipède à base carrée de 10^{km} de côté et de 600^{m} de hauteur, et adoptant comme valeur de la déviation spécifique (déviation produite par un volume de 1$^{\text{km}^3}$ de matériaux dont le centre de gravité est à 1^{km}) celle qui correspond aux roches volcaniques de densité 3, soit 12″, on en conclut comme déviation :

$$\frac{10 \times 10 \times 0{,}6 \times 12}{9^2} = 9'' \text{ au N 25 W.}$$

La vérification est assez satisfaisante; mais étant donné qu'en dehors de la déviation spécifique, les éléments de cette formule sont évalués au senti-

([1]) *Loc. cit.*

([2]) *Loc. cit.*

([3]) Séance du 10 décembre 1928.

([4]) *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 203.

ment, tout ce que l'on peut dire c'est qu'à Fort-de-France la déviation de la verticale paraît normale en intensité et en direction et qu'elle est de 8 à 10″ vers le NNW.

2. *Pernambouc* (Brésil). — Par rapport à la position donnée par le plan n° 4275, la détermination astronomique obtenue en deux séances d'observations à l'astrolabe fait ressortir une déviation de la verticale de 2″,3 vers le N 74 E.

3. *Lorient*. — Pour Lorient, Quiberon et Brest, les positions géodésiques sont tirées de la « Triangulation de Brest à la Loire » de l'ingénieur hydrographe en chef de la Marine La Porte. Ces positions n'ont d'ailleurs pas été utilisées telles quelles. Nous leur avons appliqué les corrections des tables calculées par le Service géographique de l'Armée, permettant de tenir compte, pour l'ensemble du réseau géodésique français, de la variation des éléments de départ (latitude de l'Observatoire de Paris et azimut du côté Panthéon-Belle-Assise) et de la substitution de l'ellipsoïde de Clarke à celui des ingénieurs géographes. Compte tenu de ces corrections, la comparaison des coordonnées géodésiques et des coordonnées astronomiques de la tour du Port de Lorient fait ressortir comme déviation du fil à plomb 3″,7 vers le N 20 E.

Pour peu importante qu'elle soit en valeur absolue, cette attraction n'en apparaît pas moins comme anormale, eu égard aux conditions orographiques de la région.

La triangulation d'où est tirée la position géodésique présentant les plus sérieuses garanties d'exactitude — surtout en ce qui concerne la latitude que nous considérons particulièrement ici — il faut se résoudre à admettre l'existence d'un accident géologique local comme cause de la déviation du fil à plomb dans le méridien, à Lorient : vraisemblablement, présence dans le sous-sol, au Nord et à distance modérée, de masses importantes de matériaux géologiques de forte densité.

4. *Quiberon*. — Le rapprochement des coordonnées géodésiques, corrigées comme il a été indiqué plus haut, et des coordonnées astronomiques déterminées à l'astrolabe, donne, comme déviation de la verticale, 4″ vers le N 24 E.

En raison de la moindre précision de la détermination astronomique, on peut dire que la déviation est la même qu'à Lorient, et les considérations développées plus haut quant à la cause de cette valeur d'apparence anormale amènent à la même conclusion.

5. *Brest*. — La déviation déduite de nos observations est de 7″ vers l'Est.

Cette valeur de la déviation suivant la perpendiculaire paraît forte, en l'absence de tout accident orographique visible d'importance adéquate. Nous retrouvons là — et même notablement accentuée — l'anomalie constatée à Lorient et à Quiberon. Même en faisant état de la moindre précision vraisemblable de la coordonnée géodésique longitude, il apparaît comme certain qu'à Brest la verticale est déviée de plusieurs secondes vers l'Est. A Lorient et à Quiberon, elle l'était vers le Nord d'une quantité du même ordre de grandeur. La masse de matériaux géologiques de forte densité que nous avons assignée comme cause à ces déviations paraît donc s'étendre sur toute la péninsule armoricaine et, pour tout dire, en former l'ossature profonde. Des déterminations de la déviation de la verticale dans le nord de la Bretagne, vers Lannion et Saint-Brieuc, par exemple, ne manqueraient pas de fournir d'intéressants documents pour l'étude de cette question. Les circonstances vont probablement nous mettre à même de les réaliser.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Les associations moléculaires. Relations entre la viscosité des mélanges liquides binaires et la polarité des molécules des constituants.* Note (¹) de M. **J. Errera**, présentée par M. Brillouin.

Nous avons montré dans une Note précédente (²) que l'on peut distinguer deux espèces d'associations moléculaires : 1° l'association moléculaire dipolaire due aux forces des dipôles permanents de molécules dipolaires pour lesquelles on tiendra compte de la situation occupée par le dipôle à l'intérieur de la molécule et de la forme de la molécule; 2° l'association moléculaire non polaire ou homopolaire due à des forces comparables à celles par lesquelles on explique actuellement la formation de certaines molécules homopolaires.

Le matériel expérimental se rapportant aux viscosités des mélanges liquides binaires se trouve résumé dans le travail de Erk (³) et exposé avec grande clarté dans le livre de Hatschek (⁴). Les courbes des valeurs des viscosités à température constante, en fonction de la concentration, sont soit des lignes droites, soit des courbes concaves avec ou sans minimum, soit des courbes convexes avec ou sans maximum (voir figure 1 de la Note

(¹) Séance du 10 décembre 1928.

(²) J. Errera, *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 727.

(³) Erk, *Table de Landolt-Börnstein*, premier supplément, 1927, p. 105.

(⁴) E. Hatschek, *The Viscosity of liquids*, London, G. Bell, 1928.

précédente). La difficulté fondamentale, comme le fait ressortir Hatschek, est que la fonction qui relie la viscosité à la concentration, dans le cas d'une solution idéale, n'est pas connue. Pour les tensions de vapeur et les polarisations, nous avons vu que lorsque la dilution est idéale, leurs variations sont des lignes droites. Pour les viscosités, même lorsque tous les arguments physico-chimiques concourent à faire croire que la dilution est idéale, la courbe est souvent légèrement concave.

Donnons tout de suite les conclusions auxquelles nous sommes arrivé : 1° lorsque les molécules des deux composants sont non polaires, ou l'un des composants dipolaire et l'autre non polaire, la courbe des viscosités, si elle n'est pas une ligne droite, est toujours *concave;* 2° lorsque cette même courbe est *convexe*, les deux composants sont toujours dipolaires. Les courbes de viscosité pour les gaz dissous dans un liquide confirment ces deux règles. Nous exposerons à un autre endroit le détail de ces résultats, mais nous pouvons dire que les exceptions apparentes à la première règle s'expliquent soit par la formation de nouvelles molécules (combinaisons chimiques), soit par des phénomènes de démixtion lorsque les liquides sont partiellement miscibles.

Ces résultats confirment avec un matériel expérimental différent, notre première Note sur l'association moléculaire : lorsque les molécules des deux composants sont dipolaires, il peut se former des associations dipolaires 1-2 qui ont pour résultat d'augmenter la viscosité du milieu, d'où les courbes convexes, ce qui peut s'expliquer par les forces relativement grandes des dipôles entre eux. De même que dans une molécule hétéropolaire, à l'état solide par exemple, on considère que ce sont les forces entre ions qui sont la cause de la solidité du cristal, de même dans un liquide dipolaire, les forces entre dipôles ont pour résultat que les molécules s'influent entre elles : elles se tiennent l'une l'autre, d'où augmentation de la viscosité et diminution de la tension de vapeur par rapport aux corps purs. Lorsque la courbe convexe a un maximum, celui-ci correspond souvent, surtout s'il est pointu, à l'existence d'une combinaison chimique, dont on peut prouver l'existence par d'autres méthodes physico-chimiques. L'association des dipôles correspond donc à un rapprochement de molécules qui est intermédiaire entre celui constaté lorsqu'il y a indifférence et celui qui se produit lorsqu'il y a combinaison chimique. C'est ce qui explique que, même lorsque l'un des constituants est non polaire, il y a une courbe convexe des viscosités lorsqu'il y a formation de combinaison chimique (exceptions à la règle 1). Tous les mélanges binaires de corps dipolaires ne

donnent pas des courbes de viscosité convexes, ce qui peut s'expliquer en disant que, pour ces composés, il ne se forme pas de composés d'addition 1-2.

Lorsque les molécules des deux constituants sont non polaires, les courbes sont des droites ou des courbes concaves. Cette allure peut être rapportée soit à des cas de dilution idéale, soit à la désassociation des molécules non polaires qui à l'état pur, comme nous l'avons vu, peuvent être associées. De même que dans le cas des molécules homopolaires, à l'état solide par exemple, les forces entre les atomes dans la molécule sont beaucoup plus grandes que celles qui règnent entre les molécules, de même dans l'association moléculaire non polaire, les forces entre molécules sont faibles. La dilution a une influence désassociante en écartant les molécules les unes des autres, les molécules se tiennent moins entre elles, d'où diminution de la viscosité et augmentation de la tension de vapeur. Il en est de même lorsque l'on dilue un composé polaire dans un autre non polaire.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Champ magnétique et mouvement brownien.* Note [1] de MM. **A. Turpain** et **de Bony de Lavergne**, présentée par M. Perrin.

En mettant en œuvre le dispositif d'ultramicroscope décrit dans une Note précédente [2] nous avons pu reconnaître qu'un champ magnétique peut, *dans certaines conditions*, influencer le mouvement brownien.

Ayant placé entre les mâchoires d'un puissant électro-aimant (type de M. Weiss) un de nos dispositifs ultramicroscopique, lequel permet de rapprocher les pôles magnétiques à $1^{mm},5$ l'un de l'autre, nous avons observé que le développement d'un champ magnétique très intense n'avait aucune action sur le mouvement brownien d'une émulsion disposée sur l'ultramicroscope. Des émulsions de gomme gutte, de bleu de Prusse, d'hydrate d'oxyde de fer, de jaune de chrome, de rouge de Venise, de vermillon, présentant toutes très nettement le mouvement brownien, ne paraissent nullement influencées par l'établissement du champ. Les substances émulsionnées sont des couleurs d'aquarelle.

Il est indispensable de bloquer *très exactement* la lame de laiton fixant la petite

---

(1) Séance du 3 décembre 1928.

(2) *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1605.

sphère de verre de l'ultramicroscope entre les pièces polaires de l'électro-aimant. Cette lame de laiton, de $2^{mm},5$ de largeur seulement, porte de part et d'autre de la sphère de verre, et à un niveau légèrement supérieur, deux coins de fer brasés au laiton, le tout soigneusement aplani. Ce sont ces coins de fer, de 1^{mm}, destinés à concentrer le champ magnétique (30000 gauss environ) que les pièces polaires de l'électro-aimant compriment. On s'assure que le tout reste indéformable lors de l'établissement du champ. Pour cela, en l'absence de toute émulsion, on met au point la surface de la sphère de verre. L'établissement du champ ne doit en rien troubler cette mise au point. C'est alors que les émulsions sont examinées à l'ultramicroscope.

Dans ces conditions, la présence fortuite, dans le champ à fond noir ultramicroscopique, d'une particule (que nous reconnûmes ultérieurement être une très fine limaille de fer) nous permit, en décembre 1924, d'observer que l'établissement du champ magnétique déterminait la précipitation des grains d'une émulsion de bleu de Prusse, grains animés du mouvement brownien, sur la particule de fer, laquelle se maintenait dans le champ magnétique, probablement par suite de ses très faibles dimensions (la plus grande de ces dimensions, mesurée au micromètre, s'élevait à $0^{mm},01$ au plus).

Pour répéter cette observation très nette, nous avons dû chercher un dispositif expérimental qui nous permît : 1° de placer assez commodément dans le champ ultramicroscopique une limaille assez fine et qui y demeure sans déplacement lors de l'établissement d'un champ magnétique intense; 2° de disposer sur cette limaille l'émulsion à examiner dont les grains soient animés du mouvement brownien.

Une lame de laiton de 2^{mm} de largeur, portant des coins de fer qui y sont brasés, est très légèrement creusée d'une petite gouttière, dans le sens perpendiculaire aux lignes de force du champ magnétique, gouttière de profil rectangulaire et qui n'a pas plus de $\frac{2}{10}$ de millimètre de profondeur. La sphère de l'ultramicroscope affleure cette gouttière, laquelle sert à guider de très minces bandes de mica ou de verre découpées à la machine à diviser dans de très minces lames de couvre-objet. La lame de mica reçoit vers une extrémité la particule de fer a, laquelle est choisie parmi les plus petites de celles restées adhérentes aux extrémités d'un petit aimant permanent trempé dans de la fine limaille, puis violemment choqué. On fixe cette lame de mica sur la calotte sphérique de l'ultramicroscope au moyen d'une très petite gouttelette d'eau, la particule a vers le haut. On vise et met au point cette particule de fer, puis, relevant le corps du microscope, on dépose une gouttelette d'émulsion de bleu de Prusse, par exemple, sur une petite lamelle de verre ($1^{mm},5 \times 6^{mm}$), qu'on retourne et dont on coiffe a. On met au point. On constate le mouvement brownien. L'établissement du champ magnétique détermine une migration très active des particules animées du mouvement brownien vers a, ces particules se déplaçant d'autant plus vite qu'elles sont plus grosses. Cette migration dégarnit bientôt de grains de bleu de Prusse toute la zone autour de la particule de fer. Si l'on supprime le champ

magnétique, cette zone se repeuple de grains animés de mouvements browniens. Un nouvel établissement du champ produit une nouvelle raréfaction.

1° Nous avons constaté que les émulsions de bleu de Prusse, d'hydrate d'oxyde de fer, de jaune de chrome, de rouge de Venise présentent en face d'une particule de fer les mêmes phénomènes de migration vers la particule *a*.

Par contre, les émulsions de gomme gutte, de vermillon, à grains agités de mouvements browniens, restent insensibles à l'action d'une particule de fer maintenue dans le champ magnétique, que ce champ magnétique soit ou non établi.

Des particules de nickel, de cobalt, de chrome se comportent de même que celles du fer.

L'agitation brownienne paraît plus active en l'absence du champ magnétique que sous l'influence du champ.

On peut simplifier un peu le mode expérimental en construisant un ultramicroscope dont la sphère de verre soit scellée à la lame de laiton qui la supporte. On supprime alors la lamelle de mica, et ayant fixé la particule *a* de métal magnétique (Fe, Ni ou Co) à l'extrémité d'une étroite lamelle de verre, on y dépose, sur *a* même, une gouttelette d'émulsion, on retourne le tout et l'on applique sur la sphère de verre le liquide en contact avec la sphère. On peut encore déposer la particule *a* sur la sphère, y ajouter une goutte d'émulsion et observer par immersion.

Une solution à $\frac{1}{100}$ d'acide chromique et une solution au $\frac{1}{100}$ de sulfate de fer étant mélangées dans la proportion de 1 partie de la première et $\frac{1}{4}$ de la seconde, on constate qu'au bout de quelques minutes ce mélange se trouble. Examiné à l'ultramicroscope ce mélange montre bientôt la formation de grains qui sont aussitôt animés de mouvements browniens. Ces mouvements persistent pendant environ 20 minutes. Peu à peu les grains s'agglomèrent en chapelet continuant à présenter le mouvement brownien, puis, lorsque les chapelets sont assez grossis, ils tombent au fond de la préparation et se collent à la lamelle inférieure ne présentant plus de mouvements browniens.

Si l'on répète la même expérience, et qu'en plus on fasse agir le champ magnétique, on constate que le champ magnétique active l'agglomération des grains et leur précipitation sur la lamelle inférieure. Une partie du mélange, soustraite à l'action du champ magnétique, montre encore l'existence de mouvements browniens dont les grains ou les chapelets de grains restent animés, alors que la partie du même mélange qui a été soumise à un champ magnétique ne présente plus aucun mouvement brownien.

PHYSIQUE. — *Sur la cohésion diélectrique des gaz rares.* Note de MM. **Maurice Curie** et **Adolphe Lepape**, transmise par M. Charles Moureu.

1. E. Bouty a introduit dans l'étude de la conductibilité électrique des gaz la notion de *cohésion diélectrique* (¹). Cette constante caractéristique de chaque gaz est définie ainsi. Le gaz étant contenu dans un ballon plat, en verre, placé entre les armatures d'un grand condensateur, on mesure le champ électrique y qui provoque le passage de l'effluve dans le gaz, en fonction de la pression p. Pour des pressions suffisamment élevées, la courbe $y = f(p)$ admet une asymptote rectiligne

$$y = b + ap.$$

b dépend de la paroi; a, au contraire, est une constante caractéristique du gaz, c'est la cohésion diélectrique $\left(a = \lim \frac{dy}{dp} \text{ pour } p \text{ croissant}\right)$.

En ce qui concerne les gaz rares, Bouty n'avait pu examiner que l'hélium, le néon et l'argon. Nous avons repris ces mesures dans des conditions différentes de champ électrique, et nous les avons complétées par l'étude du krypton et du xénon.

2. *Méthode de mesure.* — Nous avons opéré en champ alternatif, au lieu d'employer, comme Bouty, une batterie de petits accumulateurs. Les armatures du condensateur étaient réunies aux pôles secondaires d'un transformateur dont le circuit primaire était branché en potentiomètre sur une résistance alimentée par le courant de la ville (50 périodes). Le rapport de transformation était environ 150. Un voltmètre à plusieurs sensibilités, branché sur le primaire du transformateur, permettait d'évaluer la différence de potentiel entre les plateaux du condensateur, après étalonnage à l'aide d'un électromètre absolu d'Abraham-Lemoine, chargé à la tension de crête, au moyen d'un kénotron.

Nous avons adopté, pour le ballon à gaz et le condensateur, les dimensions indiquées comme les plus favorables par Bouty. Le gaz était enfermé dans un ballon plat (en verre pyrex paraffiné extérieurement) de $5^{cm},6$ d'épaisseur et 8^{cm} de diamètre. Le ballon était en relation avec une trompe à mercure, permettant de faire varier la pression du gaz, par l'intermédiaire d'un tube desséchant à anhydride phosphorique et il se trouvait au centre d'un grand condensateur plan de 32^{cm} de diamètre renfermé lui-même dans une boîte en présence d'un desséchant.

3. *État de pureté des gaz.* — Après avoir subi une purification chimique soignée suivant la méthode de Moureu et Lepape, chaque gaz était soumis à une série de frac-

(¹) Nombreux Mémoires parus dans divers Recueils de 1899 à 1921.

tionnements sur du charbon de coco refroidi, pour en séparer les autres gaz rares. Les quantités importantes de krypton et de xénon purs (250^{cm^3}) exigées par ces mesures ont été préparées par la méthode de l'un de nous [1], avec le concours de la Société d'Éclairage et d'Applications électriques d'Arras. Nous estimons à moins de $\frac{1}{10000}$ les proportions de gaz ordinaires et à moins de $\frac{1}{1000}$ celle des autres gaz rares qui pouvaient rester dans chacun des gaz étudiés.

4. *Résultats.* — D'une manière générale, les mesures conduisent à des points se classant convenablement le long d'une droite, depuis quelques centimètres de mercure jusqu'à la pression atmosphérique. Cependant pour l'argon, même spécialement purifié, les mesures sont défectueuses. Le chiffre donné ici pour la cohésion diélectrique ne doit donc être retenu qu'à titre d'indication et de limite supérieure. Bouty avait également observé des anomalies avec ce gaz et conclu à une cohésion diélectrique inférieure à celle publiée antérieurement. Nous comptons d'ailleurs reprendre l'étude de l'argon.

Voici les valeurs obtenues pour la cohésion diélectrique à 17°, l'unité de champ étant le volt par centimètre et l'unité de pression, le centimètre de mercure.

Gaz.	Cohésion diélectrique à 17°. Curie-Lepape.	Bouty [2].	Potentiels d'ionisation simple.	double.	Potentiel de résonance (minimum).
			volts		volts
2. He	19,8	18,3	24,5		19,8
10. Ne	6,3	5,6	21,5	54	16,5
18. Ar	18 (?)	38 (?)	15,2	34	11,5
36. Kr	41,4		12,7	28,2	9,7
54. Xe	131,2		10,9	24,2	8,9
Air	398	418			

5. *Conclusion.* — On remarque d'abord un minimum de la cohésion diélectrique pour le néon; mais il convient d'envisager à part l'hélium, la structure de ses atomes étant particulière. Dans la série Ne, Ar, Kr, Xe, la cohésion diélectrique croît avec le nombre atomique, alors que le potentiel d'ionisation décroît.

Le passage de la décharge électrique dans un gaz implique l'ionisation, et si les gaz rares se laissent facilement franchir par la décharge, c'est à cause de l'élasticité des chocs des particules électrisées (électrons et ions) sur

(1) A. Lepape, *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 231.
(2) E. Bouty, *Ann. de Phys.*, 16, 1921, p. 33.

leurs atomes normaux. Toutefois, des chocs non élastiques ou des échanges énergétiques exceptionnels se produisent dès que la particule électrisée peut amener l'atome rencontré en état de résonance. Le potentiel de résonance décroît du néon au xénon, la dissipation de l'énergie des particules électrisées se trouve donc favorisée en sens contraire. C'est pourquoi, selon nous, la cohésion diélectrique augmente avec le nombre atomique. La comparaison des potentiels de résonance et d'ionisation montre cependant que cette explication est insuffisante et qu'il convient de faire intervenir le libre parcours des particules électrisées au milieu des atomes normaux dans chacun des gaz. Ce dernier point sera examiné dans un Mémoire plus étendu.

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *Sur quelques difficultés dans l'émission spontanée de radiation.* Note (¹) de M. **L. Goldstein**, présentée par M. M. de Broglie.

I. Il semble qu'il y ait une sorte d'incompatibilité entre les deux notions fondamentales d'état *stationnaire* dans le sens de Bohr-Sommerfeld et de changement *spontané* de configuration atomique. En effet, la théorie des quanta sous sa première forme (déjà classique) conduit à l'existence d'états énergétiques discontinus, dit *stationnaires*, caractérisés par un Hamiltonien. Si l'on suppose alors l'atome de Bohr-Sommerfeld mis à l'abri, d'une manière idéale, de toutes actions perturbatrices extérieures, l'état stationnaire devait subsister *indéfiniment*, la structure attribuée à cet atome ne comportant aucune cause interne pouvant donner lieu à un changement *spontané* de configuration.

Inversement, si l'on adopte l'existence des coefficients de probabilités de passages spontanés introduits par Einstein et exigés, d'une part, par la formule immuable de Planck et, d'autre part, par la relation du quantum même, lui donnant en quelque sorte une raison d'être, la notion d'état stationnaire vient de se heurter contre celle des passages spontanés, caractérisés par les coefficients A_n^m, constantes atomiques au même titre que la fréquence $\nu(mn)$ du rayonnement émis dans le passage.

II. La difficulté existe encore dans la Mécanique ondulatoire sous sa forme de de Broglie-Schrödinger ou sous celle plus abstraite de Dirac.

(¹) Séance du 10 décembre 1928.

La précision immédiate qu'apporte la théorie dans l'émission (ou l'absorption) de radiation consiste en ce que le phénomène est complètement déterminé par les deux états (initial et final) qui coexistent dès l'amorcement jusqu'à la fin du changement, contrairement à la théorie classique où l'état initial seul dirigeait l'évolution. Dans la pseudo-matrice

$$\| \nu_j^{(\lambda)} \| \quad (\lambda = 1, 2, \ldots, Z; j = 1, 2, \ldots, \infty),$$

que la mécanique ondulatoire suggère d'adjoindre (¹) à un atome de numéro atomique Z, deux fréquences $\nu_m^{(\lambda)}$ et $\nu_n^{(\lambda)}$ entrent en battement dans l'émission de $\nu(mn)$.

La notion d'état stationnaire (tout en restant en vogue comme locution) a presque disparu; elle est remplacée par des probabilités définies par les amplitudes constantes ou fonctionnelles, leur ensemble caractérisant l'atome même est tel que

$$\Psi(x) = \Sigma_k a_k \Psi_k(x),$$

les $\Psi_k(x)$ étant des solutions de l'équation

$$(H - W_k)\Psi_k(x) = 0.$$

Cette indétermination lève l'incompatibilité (²) qui semble exister dans la théorie classique des quanta, mais elle n'apporte guère de précisions sur la possibilité de l'émission spontanée de rayonnement. Elle ne renseigne pas sur une cause interne résidant dans la structure atomique et qui provoquerait le battement de deux termes de la pseudo-matrice $\| \nu_j^{(\lambda)} \|$.

Ces difficultés ne s'éliminent guère dans l'analyse de M. Dirac (³) qui, le premier, tient compte de la réaction de l'atome sur la radiation. Le champ de rayonnement considéré comme un système dynamique, avec l'Hamiltonien

$$H = \Sigma_i N_i h \nu_i,$$

et les constituants de coordonnée et moment conjugué φ_k (phase) et $E_k = N_k h \nu_k$ respectivement, conduit aux coefficients A_n^m en admettant *a priori* la résonance de deux termes de $\| \nu_j^{(\lambda)} \|$. *La raison physique intime d'une possibilité d'émission spontanée n'existe pas dans les structures atomiques envisagées jusqu'à présent.*

(¹) *Comptes rendus*, **187**, 1928, p. 715.

(²) M. Louis de Broglie avait attiré mon attention sur ce point.

(³) P.-A.-M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, **114**, 1927, p. 241 et 710.

ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES. — *Effet du champ magnétique sur la résistance électrique d'un contact.* Note (¹) de M. **J. Cayrel**, présentée par M. G. Ferrié.

J'ai soumis à l'action magnétique d'un champ magnétique d'environ 20000 gauss différents contacts conducteurs en vue de mettre en évidence un effet du champ sur la résistance de contact.

Le contact intercalé dans l'une des branches d'un pont de Wheatstone était placé entre les pièces polaires d'un électro-aimant de Weiss de façon que les lignes de courant fussent perpendiculaires au champ. L'entrefer mesurait environ 1^{cm} ; l'intensité du champ magnétique était déterminée par la méthode de la boucle à l'aide d'un balistique. Les fluctuations à peu près inévitables des résistances de contact empêchant d'utiliser au mieux la sensibilité du pont, on ne pouvait mettre en évidence avec certitude une valeur de $\frac{\Delta R}{R}$ inférieure a $\frac{1}{1000}$.

Le résultat des mesures a été négatif pour les contacts galène-argent, galène-bismuth, pyrite de fer-argent, pyrite de fer-bismuth $\left(\text{si l'effet existe chez ces contacts, } \frac{\Delta R}{R} \text{ est donc inférieur à } \frac{1}{1000} \text{ pour un champ de 20400 gauss}\right)$. Il a été positif pour le contact bismuth-bismuth ainsi que le montre le tableau (²) ci-dessous :

$$R = 9{,}90\,\omega, \quad \Delta R = 1{,}00\,\omega, \quad \frac{\Delta R}{R} = 0{,}101,$$

$$R = 37{,}40\,\omega, \quad \Delta R = 1{,}90\,\omega, \quad \frac{\Delta R}{R} = 0{,}051,$$

$$R = 141\ \ \omega, \quad \Delta R = 3{,}00\,\omega, \quad \frac{\Delta R}{R} = 0{,}021,$$

$$\mathcal{H} = 20400 \text{ gauss}.$$

On voit que plus la résistance R du contact est grande, plus $\frac{\Delta R}{R}$ est petit. Dans tous les cas l'effet observé est très inférieur à celui que présente

---

(¹) Séance du 10 décembre 1928.

(²) Malgré les précautions qui étaient prises pour éviter la cohération du contact lors de la fermeture et de la rupture du courant de l'électro-aimant il est presque impossible ave Bi-Bi d'expérimenter sur des contours de résistance supérieure à une centaine d'ohms en raison de leur instabilité et surtout de leur extrême cohérabilité.

un conducteur massif puisque pour le bismuth en fil et un champ de 20000 gauss $\frac{\Delta R}{R}$ est de l'ordre de 80 pour 100. D'ailleurs plus la résistance de contact est faible, plus le contact est intime, et plus la constitution de la couche de passage doit se rapprocher de celle du métal homogène; il est donc naturel, de ce point de vue, que $\frac{\Delta R}{R}$ augmente quand R diminue.

Rappelons que Houllevigue ([1]) signala dès 1903 l'absence d'effet du champ magnétique ([2]) sur des films de bismuth obtenus par projection cathodique et en conclut que l'effet résisto-magnétique présenté par le métal massif devait être attribué à sa texture cristalline.

ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES. — *Sur les ondes très courtes.* Note ([3]) de M. **G.-A. Beauvais**, présentée par M. G. Ferrié.

L'émission de ces ondes courtes (16 à 20^{cm}) a été réalisée par le montage indiqué par M. Pierret dans les *Comptes rendus* du 11 juin 1928, et notamment par celui comportant l'emploi de disques coulissant sur des tiges reliées aux électrodes.

La réception de ces ondes a été réalisée au moyen d'un montage identique à celui de l'émetteur, à cela près que la tension de grille y est moindre (une centaine de volts par exemple) et le chauffage du filament moins poussé. Le téléphone, ou mieux un amplificateur basse fréquence, est disposé dans le circuit filament-plaque, celle-ci étant faiblement polarisée par rapport au filament.

En alimentant l'émetteur, soit en courant alternatif à fréquence musicale, soit en continu modulé, il a été très aisé avec le récepteur précédent (de même que M. Pierret l'avait fait autrement) de mettre en évidence, par variations d'intensité de son, un grand nombre d'ondes stationnaires. Il suffit pour cela de déplacer un écran métallique derrière l'émetteur ou le récepteur.

Si l'on place un obstacle entre l'émetteur et le récepteur, les ondes sont arrêtées et le récepteur devient muet. On peut alors faire réapparaître la réception en plaçant quelque part un miroir convenablement orienté, sur

---

([1]) Houllevigue, *Comptes rendus*, 135, 1903, p. 626.

([2]) Le champ utilisé était d'environ 2000 gauss.

([3]) Séance du 10 décembre 1928.

lequel les ondes vont se réfléchir, en suivant les lois de l'optique, pour aller frapper le récepteur.

En plaçant l'émetteur au foyer d'un miroir parabolique de 20^{cm} de distance focale et de 120^{cm} d'ouverture, on forme un faisceau d'ondes dirigées ayant une vingtaine de degrés d'ouverture; on peut le constater aisément en dirigeant ce faisceau sur le poste de réception placé au loin et en tournant le miroir jusqu'à ce que la réception disparaisse, ce qui a lieu pour une rotation d'une dizaine de degrés. Lorsque le faisceau n'est plus dirigé sur le poste récepteur et que la réception a disparu, il est possible de la faire réapparaître en plaçant dans le faisceau dévié un miroir métallique plan qui renvoie, suivant les lois de l'optique, le faisceau sur le poste récepteur.

La réception précédemment décrite a pu être rendue beaucoup plus sensible en la transformant en réception à superréaction en alimentant la grille de la lampe T. M. C. sous une tension continue de 250 volts, à laquelle on ajoute la tension alternative produite par un oscillateur haute fréquence, le reste du montage de réception étant inchangé, à l'exception du chauffage du filament qui doit être un peu plus poussé et de la polarisation de la plaque qui doit être amenée à une tension négative convenable. L'augmentation de sensibilité est constatée par le fait qu'on peut augmenter considérablement la distance qu'on peut mettre entre l'émetteur et le récepteur pour reproduire les expériences précédentes.

Il est possible également de faire de la radiotéléphonie avec ces ondes ultra-courtes. Le montage du poste d'émission est le suivant : l'alimentation de la grille de la lampe T. M. C. se fait à travers une self à fer de quelques henrys; une lampe à trois électrodes a sa plaque réunie à la grille de la lampe d'émission des ondes ultra-courtes, tandis que l'espace filament-grille de la triode modulatrice est connecté à la façon habituelle au secondaire d'un transformateur dont le primaire est parcouru par le courant microphonique.

PHOTOCHIMIE. — *Développement après fixage des plaques photographiques inversées ou solarisées.* Note (¹) de M. **Henri Belliot**, présentée par M. Jean Perrin.

Dans une précédente Communication (²), j'ai proposé, à partir de la théorie photochimique générale de M. Jean Perrin, une théorie des pro-

(¹) Séance du 10 décembre 1928.

(²) *Comptes rendus*, **185**, 1927, p. 1463.

cessus de formation et de destruction de l'image latente photographique qui peut se résumer comme il suit : Sous l'action d'une certaine gamme de radiations lumineuses, certaines molécules du sel d'argent contenu dans la plaque sont activées ([1]) et acquièrent les propriétés suivantes : 1° elles peuvent servir de point de départ au développement chimique du grain de matière sensible auquel elles appartiennent. 2° elles sont réductibles à l'état d'argent métallique (noircissement direct) par une autre gamme de radiations chevauchant sur la première, le maximum d'effet étant obtenu pour une longueur d'onde légèrement inférieure à celle qui correspond au maximum d'activation. En même temps, ces molécules perdent leur aptitude à servir de germe de développement chimique (solarisation); 3° elles peuvent être ramenées à l'état ordinaire (inversion), soit par une élévation de température, soit par une troisième gamme de radiations, chevauchant aussi sur la première, et comprise dans le rouge extrême et le début de l'infrarouge.

Essayons de prévoir, à partir de cette théorie, ce que donnera le développement physique après fixage d'une plaque photographique présentant des parties inversées et solarisées. Tout d'abord, l'argent constituant le noircissement direct, pouvant servir de germe de cristallisation, les régions solarisées devront être plus denses que les régions normalement impressionnées, à l'inverse de ce que donne le développement chimique.

Pour prévoir ce que donneront les régions inversées, il faut se demander ce que les molécules activées deviennent sous l'action du fixateur. Deux hypothèses simples se présentent à l'esprit : ou bien le fixateur dissout ces molécules comme des molécules ordinaires, ou bien il les amène à l'état d'argent métallique. Dans le premier cas, seules, les molécules réduites directement par la lumière contribueront à donner l'image définitive, et les images directes ou inverses, données par les radiations rouges et infrarouges, n'y apparaîtront pas. Dans le second cas, au contraire, ces images apparaîtront comme sur un cliché développé avant fixage. Pour trancher la question, une série de plaques (Lumière, étiquette violette) ont été impressionnées de la façon suivante :

1° Sur une région vierge de la plaque, la partie d'un spectre continu limitée par un filtre constitué par un verre rouge à l'oxyde cuivreux (limite, $0^{\mu},58$; temps de pose, une demi-heure).

2° Chevauchant une région préalablement voilée et une région préala-

([1]) Nous ne faisons *a priori* aucune hypothèse sur la nature de cette activation.

blement solarisée, la partie du même spectre limitée par un filtre constitué par une solution aqueuse saturée d'acide picrique (limite, $0^{\mu},487$; temps de pose, une demi-heure).

Certaines de ces plaques ont été développées avec différents révélateurs chimiques (hydroquinone, métoquinone, oxalate ferroso-potassique, paraphénylènediamine); les sens des contrastes ont été les mêmes dans les diffé-

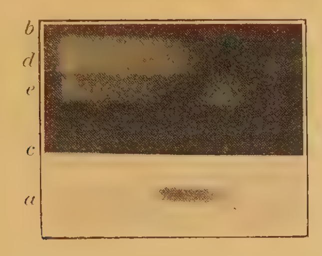


Fig. 1.



Fig. 2.

rents cas (*fig.* 1) et conformes aux résultats publiés précédemment [1]. Le développement physique avant fixage a donné sensiblement les mêmes résultats.

D'autres plaques fixées pendant 10 minutes dans une solution aqueuse environ normale d'hyposulfite de sodium et décinormale de bisulfite de sodium commercial ont été développées avec les révélateurs physiques au mercure [2] ou à l'argent [3] de MM. A. et L. Lumière et Seyewetz. Les résultats, analogues avec le mercure et l'argent, ont été les suivants (*fig.* 2) :

1° Les images, directes ou inverses, données par les radiations rouges et infrarouges, sont apparentes, mais moins étendues vers les grandes longueurs d'onde. Ainsi la limite du spectre direct (*a*) est ramenée de $0^{\mu},87$ à $0^{\mu},75$.

2° La région préalablement solarisée (*b*) est plus dense que la région préalablement voilée (*c*); de même, la portion (*e*) du spectre solarisé est plus dense que le fond voilé (*c*).

3° Au contraire, la portion (*d*) du spectre solarisé est moins dense que le fond solarisé (*b*).

Les deux premiers résultats sont conformes à la seconde des hypothèses formées précédemment. Le troisième montre que cette hypothèse est encore

(1) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1609.

(2) *Agenda Lumière* 1926, p. 246.

(3) *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1765.

insuffisante : les résultats obtenus sont intermédiaires entre ce que donne le développement chimique et ce que prévoyait notre hypothèse, que nous remplacerons alors par la suivante : « Nous admettrons que l'hyposulfite de sodium, qui est un réducteur, étend, des molécules activées à un petit nombre de celles qui les entourent, la réduction à l'état métallique, se comportant ainsi comme un révélateur très faible et très lent ([1]). »

Le seuil de la solarisation est alors reculé, mais non pas infiniment comme l'auraient exigé nos premières hypothèses. Des expériences différentes, faites par d'autres auteurs, notamment M. Luppo Cramer et M. Scheffers ([2]), ont abouti au même résultat et peuvent être interprétées de la même manière.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude expérimentale de la transformation des chromates en bichromates.* Note ([3]) de MM. **E. Carrière** et **P. Castel**, présentée par M. Charles Moureu.

Ostwald (*Zeit. phys. Ch.*, 2, p. 78), Costa (*Gaz. chem. ital.*, 36, p. 535), Sand et Kœstle (*Zeit. anorg. Ch.*, 52, p. 101), Spitalsky (*Zeit. anorg. Ch.*, 54, p. 265), en étudiant par des méthodes différentes les solutions d'acide chromique, sont arrivés à cette conclusion que dans ces solutions se trouve l'acide bichromique et qu'en conséquence il s'établit l'équilibre ionique suivant :

$$2\,\overset{-}{CrO^4} + 2\,\overset{+}{H} \rightleftharpoons Cr^2O^7 + H^2O.$$

Cependant Abbeg et Cox (*Zeit. phys. Chem.*, 48, p. 725), John Lundberg (*Zeit. anorg. Ch.*, 55, p. 426), Dhar (*Zeit. anorg. Ch.*, 121, p. 99) ont invoqué d'autres équilibres ioniques.

Nous nous sommes proposés d'étudier l'équilibre mentionné par Ostwald et de rechercher si les résultats obtenus pouvaient être expliqués quantitativement.

La méthode suivie consiste à transformer le chromate de baryum insoluble en bichromate de baryum soluble par addition d'acide chlorhydrique titré.

---

(1) Plus exactement : comme un bain de développement et fixage simultanés, l'effet révélateur étant extrêmement faible et lent devant l'effet fixateur.

(2) H. Scheffers, *Z. Physik.*, 20, 1923, p. 109. Résumé dans les *Tables internationales annuelles de Constantes*, 6, 2e partie (1923-1924), p. 1067.

(3) Séance du 10 décembre 1928.

Cette méthode est basée sur la disparition du louche dû à une faible quantité de chromate de baryum. A l'instant précis où le milieu devient parfaitement clair, par addition d'acide chlorydrique titré, nous admettons que la transformation du chromate en bichromate est complète. Le chromate de baryum est obtenu au moment de faire les déterminations par précipitation d'une liqueur titrée de chromate de potassium par une liqueur équivalente de chrorure de baryum.

Mise en évidence d'un équilibre. — La température étant maintenue constante, ainsi que la concentration en chromate, la concentration en acide chlorhydrique à réaliser pour produire la dissolution du chromate est indépendante du temps employé à l'addition de l'acide, à condition toutefois que ce temps excède une heure quinze minutes.

Influence de la concentration en bichromate de baryum engendré par dissolution. — Les concentrations en chromate de potassium et en chlorure de baryum se correspondent et varient d'un essai au suivant comme les nombres 1, 2, 3, 4, 5 et 6. La température est maintenue constante et égale à 20°. Dans le tableau ci-après figurent les concentrations en chromate de potassium et chlorure de baryum utilisées et les concentrations en acide chlorhydrique à réaliser pour les dissolutions exactes. Nous avons calculé par application de la loi d'action de masse aux ions intervenant dans l'équilibre la concentration en ion hydrogène, c'est-à-dire en acide chlorhydrique à réaliser pour la dissolution exacte; le calcul étant fait à partir d'une concentration expérimentale trouvée prise comme base. L'acide chlorhydrique, comme le bichromate, sont supposés entièrement ionisés aux dilutions où l'on opère. On a

$$(\overset{+}{H})^2 = K\frac{(\overset{-}{Cr^2}\overset{-}{O^7})}{(\overset{-}{Cr}\overset{-}{O^4})^2}$$

où $(\overset{+}{H})$, $(\overset{-}{Cr^2}\overset{-}{O^7})$, $(\overset{-}{Cr}\overset{-}{O^4})$ désignent les concentrations des ions $\overset{+}{H}$, $\overset{-}{Cr^2}\overset{-}{O^7}$, $\overset{-}{Cr}\overset{-}{O^4}$ comme

$$(\overset{-}{Cr}\overset{-}{O^4})(\overset{++}{Ba}) = \text{produit de solubilité du } CrO^4Ba.$$

On peut écrire

$$(\overset{+}{H})^2 = K'(\overset{-}{Cr^2}\overset{-}{O^7})(\overset{++}{Ba})^2$$

Concentration			
		trouvée	calculée
en $BaCl^2 \frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}$.	en $CrO^4K^2 \frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}$.	en $HCl \frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}$.	en $HCl \frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}$.
0,00165	0,00165	0,011	0,016
0,0033	0,0033	0,045	0,045
0,00495	0,00495	0,084	0,083
0,0066	0,0066	0,106	0,127
0,0082	0,0082	0,149	0,177
0,0099	0,0099	0,164	0,234

La concordance cesse d'être bonne pour les concentrations élevées.

Influence d'un excès de chromate de potassium ou d'un excès de chlorure de baryum à 20°. — Les concentrations de l'un des corps par rapport à l'autre varient comme les nombres 1, 1,5, 2, 2,5 et 3. La concordance a été très bonne pour la concentration en acide chlorhydrique à réaliser pour la dissolution exacte et pour la concentration en acide chlorhydrique calculée.

Influence de la température. — Les résultats, obtenus pour des déterminations faites avec des concentrations de 0,0033 $BaCl^2 \frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}$ et 0,0033 $CrO^4K^2 \frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}$, figurent dans le tableau suivant :

Températures	10°.	15°.	20°.	25°.	30°.	35°.	40°.
Concentration en $HCl \frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}$.	0,07	0,058	0,045	0,035	0,025	0,020	0,015

Détermination de la constante de l'équilibre à 18°. — En tenant compte du produit de solubilité du chromate de baryum, qui est égal à 18° à $1,5.10^{-10}$ et en partant des résultats ci-dessus exposés, on trouve que la constante K de l'équilibre

$$K = \frac{(CrO^4)^2 (H)^2}{(Cr^2O^7)}$$

est égale à 3.10^{-15} en prenant $(\overset{+}{H}) = 0,05$, $(\overline{Cr}\overline{O}^4)$ déduit du produit de solubilité égal à $4,5.10^{-8}$ et $(\overline{Cr}^2\overline{O}^7)$ égal à 0,00165.

MINÉRALOGIE. — *Sur les caractères microscopiques des oxydes de manganèse et des manganites naturels.* Note [1] de MM. **J. Orcel** et **S. Pavlovitch.**

L'étude des caractères microscopiques des oxydes de manganèse et des manganites naturels n'a fait l'objet que d'un petit nombre de travaux [2] dans lesquels les auteurs n'ont pas pris en considération les caractères en lumière polarisée réfléchie. Nous avons repris à ce point de vue l'étude de ces espèces sur une soixantaine de sections polies taillées dans les échantillons de la collection du Muséum.

Les pouvoirs réflecteurs absolus R_g, R_m, R_p, correspondant aux indices principaux, ont été mesurés en lumière blanche à l'aide de la pile photoélectrique [3] soit sur des sections orientées, soit en étudiant divers individus d'un agrégat. Nous avons donné aussi les valeurs de $\rho = R_g : R_p$ et de ω [3]. Pour compléter l'examen optique, nous avons déterminé le comportement des espèces étudiées vis-à-vis des réactifs indiqués dans le tableau ci-après en regard des caractères optiques. Nous ajouterons aux données de ce tableau quelques remarques générales.

Les teintes, dans les positions d'éclairement entre nicols croisés, varient avec les espèces du blanc rosé au gris violacé dans une position et du blanc jaunâtre au gris brunâtre dans l'autre position; ces teintes sont d'autant plus claires que ω est plus grand. Les macles polysynthétiques suivant (011) dans la *manganite*, suivant (101) dans la *hausmannite* apparaissent nettement entre nicols croisés. Les cristaux de *polianite* de Platten présentent fréquemment sur leurs bords des groupements réguliers de macles polysynthétiques suivant des faces octaédriques. Parmi les manganites, il faut signaler l'action remarquable sur la lumière polarisée de la *chalcophanite* et la très faible anisotropie de la *braunite.*

L'attaque par $SO^4H^2 + H^2O^2$ et par HCl concentré fait apparaître des zones dans la *polianite* et l'*hétaerolite*, des macles ou des clivages dans la *manganite*, la *hausmannite* ou la *hollandite*.

---

[1] Séance du 10 décembre 1928.

[2] Cf. George A. Thiel, *Economic Geol.*, 19, 1924, p. 107-146; Ernest E. Fairbanks, *Americ. Miner.*, 8, 1923, p. 209-210; Esper S. Larsen (*U. S. Geol. Survey*, Bull. 679), a déterminé les caractères optiques en lumière transmise de quelques-uns d'entre eux.

[3] J. Orcel, *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 1141, et 187, 1928, p. 1055; étalons utilisés : blende ou diamant.

Caractères optiques et comportement vis-à-vis des réactifs d'attaque des oxydes de manganèse et des manganites naturels.

	R_g.	R_m.	R_p.	ρ.	ω.	NO^3H 1 : 1.	NO^3H conc.	HCl 1 : 1.	HCl conc.	H^2SO^4 conc.	KCN 20 %.	$FeCl^3$ 20 %.	$SnCl^2$ saturé.	H^2O^2 100 vol.	H^2O^2 + H^2SO^4.
1° *Anisotropes :*															
Polianite......	0,42	»	0,33(*c*)	1,26	3°.18′	—	+	+	+	*t* +	+	*t* +	+	+	+
Manganite.....	0,21*(*c*)	0,18*	0,15*	1,38	4.44	—	—	—	+	—	—	—	+	—	+
Hausmannite...	0,19*	»	0,16*(*c*)	1,19	2.30	—	—	—	+	—	—	—	+	—	+
Hollandite.....	0,37*(*c*)	»	0,28*	1,32	4.	—	—	—	+	*t* —	—	—	+	+	+
Romanéchite...	0,33	?	0,25	1,32	1.	—	—	—	+	+	—	*t* +	+	—	+
Braunite	0,21*	»	0,20*	1,04	0.34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chalcophanite .	0,306	»	0,092(*c*)	3,33	16.58	—	+	—	+	—	+	—	+	*t* —	+
Hétaerolite.....	0,177	»	0,13	1,36	4.24	—	+	+	+	—	—	—	—	—	+
Crednérite....	0,42?	»	0,30?	1,40	4.50	—	—	*t* —	+	+	—	*t* —	*t* +	+	+
2° *Isotropes :*															
Sitaparite......	»	0,23	(couleur crème clair)			—	+	*t* —	+	—	—	—	+	+	+
Manganosite...	»	0,145		»		+	+	+	+	+	—	+	+	+	+
Césarolite.....	»	0,28		»		—	+	+	+	+	—	—?	+	+	+
Psilomélane...	»	0,30		»		+	+	+	+	+	—	*t* +	+	+	+

* Mesure faite sur une section orientée dans un cristal isolé; (*c*) désigne l'axe vertical; *t* + ternissure persistante, *t* — ternissure non persistante, après essuyage. Durée de l'attaque : 1 minute.

La *hollandite* et la *romanéchite* sont extrêmement voisines, mais la romanéhite constitue des agrégats de cristaux aciculaires à structure rayonnée ou sphérolitique, tandis que la hollandite forme toujours des agrégats á structure lamellaire ou grenue.

La *césarolite* forme des masses scoriacées isotropes, présentant par places des zones biréfringentes à structure sphérolitique. L'attaque met en évidence des inclusions d'un minéral différent. Ces caractères correspondent assez exactement à ceux de la *coronadite* (1).

Le nom de *psilomélane* peut être réservé uniquement aux oxydes de manganèse impurs constituant des gels compacts souvent mélangés avec les espèces cristallisées précédentes.

Outre les espèces bien caractérisées, des noms spéciaux ont été donnés à des mélanges de celles-ci; ils ne doivent pas être conservés; ainsi la *neukirchite*, l'*ébelménite* sont des mélanges de polianite et de psilomélane; dans la *brosténite* la braunite s'associe à ces deux espèces. Dans la *vredenburgite* on voit un mélange de trois minéraux, l'un en agrégats grenus présente tous les caractères de la braunite, le second en fines aiguilles anisotropes dans le précédent possède les caractères de l'hématite, le troisième en petits amas lamellaires et en veinules est de la polianite.

IMMUNOLOGIE. — *Répartition et stabilité des propriétés antigènes de la toxine diphtérique. Rôle des colloïdes non spécifiques.* Note (2) de MM. **P. Sédallian, A. Leulier** et Mme **Clavel**, présentée par M. H. Vincent.

I. La propriété antigène de la toxine diphtérique peut se manifester par divers phénomènes : 1° elle confère l'immunité; 2° elle adsorbe l'antitoxine. Nous avons montré (3) déjà qu'une toxine diphtérique amenée à pH 4,7 se divisait en deux fragments très différents par leurs propriétés. Dans des travaux antérieurs, Von Groer (4) a vu la possibilité d'une floculation acide de la toxine. Nons différencions, dans nos manipulations : 1° un liquide surnageant décanté après centrifugation de la toxine floculée

(1) E. E. Fairbanks, *loc. cit.*

(2) Séance du 3 décembre 1928.

(3) Sedallian et Mlle Gaumont, *C. R. Soc. de Biol.*, 97, 1927, p. 93; Leulier, Sedallian et Mlle Gaumont, *C. R. Soc. de Biol.*, 97, 1927, p. 1543; Leulier, Sedallian et Mlle Gaumont, *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 902.

(4) Von Groer, *Biochemische Zeitschrift*, 138, 1923, p. 13-42.

à pH 4,7, renfermant les protides, les pigments, la généralité des produits du milieu et qui ne possède aucune propriété toxique; 2° une substance floculée constituée par des nucléo-albumines en solution alcaline et qui représente la somme des propriétés immédiatement toxiques de la toxine primitive. La conservation intégrale dans le temps de cette activité exige la présence d'une certaine quantité de peptones.

II. *Les propriétés immunisantes* des substances ainsi isolées sont étudiées par comparaison avec la toxine totale et pour cela leur solution occupe le même volume que celui de la toxine dont elles dérivent. L'atténuation de la toxicité et la révélation consécutive du pouvoir immunisant sont obtenus par l'action conjuguée du formol et de la chaleur. Les animaux immunisés sont des cobayes de 300^{g}. Les injections sont faites à sept jours d'intervalle aux doses de 0$^{cm^3}$,5, 1$^{cm^3}$, 1$^{cm^3}$,5. La recherche de l'immunité s'éprouve 40 à 50 jours après la dernière injection. On constate ainsi que : 1° le liquide surnageant neutralisé ne possède aucune propriété immunisante; 2° le floculat neutralisé, dissous dans l'eau distillée ou l'eau physiologique, ne conserve avec rigueur son pouvoir immunisant que s'il existe à côté de lui de la peptone.

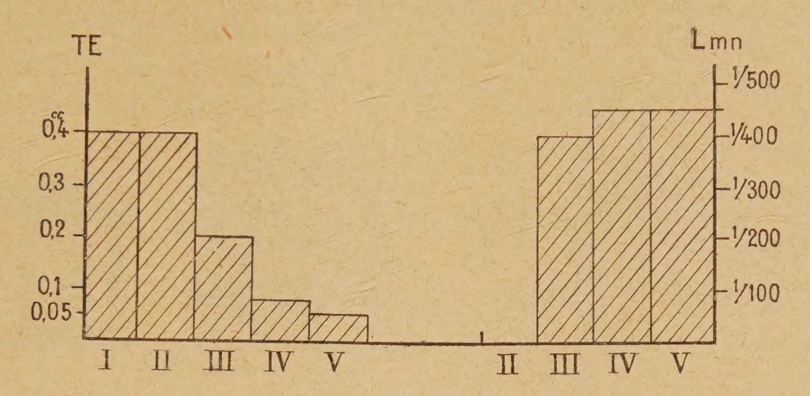
III. La propriété d'adsorber de l'antitoxine a été recherchée dans deux séries d'expériences.

1° La dose limite mortelle du floculat dissous dans l'eau physiologique est notablement inférieure à celle de la toxine, quoique toute la toxicité de cette dernière soit représentée dans le floculat. Mais la dissolution de ce floculat dans du bouillon peptoné augmente notablement sa propriété adsorbante, comme le montre le tableau suivant :

	Lmn.	L+.
		cm³
Toxine totale..	1/400	0,25
Floculat dissous dans un volume d'eau égal au volume primitif de la toxine totale dont il est issu..........	1/380	1,4
Floculat dissous dans un volume de bouillon Martin égal au précédent..................................	1/400	0,6
Liquide surnageant....................................	> 5$^{cm^3}$	

2° En mettant de l'antitoxine en excès en contact avec les substances isolées dans la toxine et en recherchant ensuite l'antitoxine restante, on constate : *a.* que le liquide surnageant ne fixe pas d'antitoxine; *b.* que le floculat n'en fixe qu'une faible partie; *c.* que le floculat dissous en bouillon Martin en fixe presque autant que la toxine étudiée. Nous représentons dans le diagramme suivant (à gauche) la quantité de toxine

étalon (TE) susceptible d'être neutralisée par une dilution de sérum titré et qui a été mise en présence dans quatre expériences parallèles avec : de



l'eau (I), du liquide surnageant (II), du floculat dissous dans l'eau (III), du floculat dissous dans le bouillon Martin (IV), de la toxine totale (V). On figure à droite le pouvoir toxique (L*mn*) des différentes substances étudiées.

Il existe donc dans le bouillon Martin seul, n'ayant pas encore servi à la végétation du bacille, des substances non spécifiques, qui confèrent au floculat des propriétés adsorbantes.

Ehrlich (¹) avait constaté autrefois la constance du pouvoir fixateur malgré l'atténuation de la toxicité. Il avait conclu à l'existence de toxones dont la signification a été fortement contestée (²). On doit se demander si les toxones d'Ehrlich ne seraient pas des colloïdes non spécifiques, mais jouant par rapport à la toxine le rôle de colloïdes protecteurs susceptibles de modifier et d'augmenter son pouvoir absorbant.

La séance est levée à 16ʰ30ᵐ.

A. Lx.

(¹) Ehrlich, *Ueber die Constitution des Diphteriegiftes* (*Deutsche Medicinische Wochenschrift*, 24, xxxviii, 22 septembre 1898, p. 597-600).

(²) Madsen, *Centralblatt f. Bakteriol.*, 34, vii, 1903, p. 630.

ERRATA.

(Séance du 23 juillet 1928.)

Note de M. *R. Levaillant*, Nouveau mode d'obtention des éthers sulfuriques neutres :

Page 236, ligne 25, *au lieu de* $d^{14°,5} = 1,185$) : 31,66, *lire* $d^{14°,5} = 1,187$) : 31,63.

(Séance du 3 décembre 1928.)

Note de M. *Henri Bénard*, Sur les tourbillons alternés dus à des obstacles en lames de couteau :

Page 1030, figure : 1° L'axe des abscisses doit être abaissé de 6^{mm} exactement. — 2° Les divisions de l'axe des ordonnées sont fausses. Le chiffre 0,100 est seul bien placé, à 25^{mm} exactement au-dessus de l'axe des abscisses supposé corrigé. Ces 25^{mm} donnent l'intervalle fondamental pour effectuer la correction des autres divisions de l'axe des ordonnées. — 3° Les divisions des abscisses sont légèrement trop faibles : ainsi le point extrême à droite et en haut a pour abscisse $R = 1160$ (et non $R = 1200$).

(Séance du 10 décembre 1928.)

Note de M. *Paul Delens*, Sur le calcul des opérations sphériques :

Page 1108, ligne 6, *au lieu de* nouvelle, *lire* normale; dernière ligne, *au lieu de* $-\varphi(\mathcal{H}) = 0$, *lire* $\varphi(-\mathcal{H}) = 0$.

Note de M. *Mandelbrojt*, Une généralisation d'un théorème de M. Hadamard :

Page 1116, dernières lignes de la Note, *lire* que les points $-\log\omega - \log\alpha$, où α est un point singulier quelconque de $\Sigma a_n z^n$ et où ω est un multiple d'un nombre quelconque de puissances quelconques des facteurs qui sont les affixes de la frontière de l'étoile de $\Sigma(\lambda_n - n) z^n \left(\overline{\lim} \sqrt[n]{|a_n|} = 1\right)$.

FIN DU TOME CENT-QUATRE-VINGT-SEPTIÈME.